

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

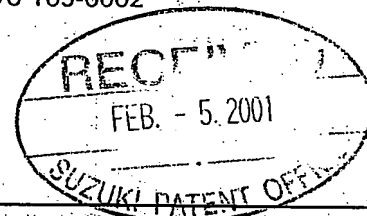
From the INTERNATIONAL BUREAU

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

SUZUKI, Ikuo  
Atagoyama Bengoshi Bldg.  
6-7, Atago 1-chome  
Minato-ku, Tokyo 105-0002  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 25 January 2001 (25.01.01)		
Applicant's or agent's file reference 1220TS/PCT		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP00/04819	International filing date (day/month/year) 18 July 2000 (18.07.00)	
Priority date (day/month/year) 19 July 1999 (19.07.99)		
Applicant TOKUYAMA CORPORATION et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 25 January 2001 (25.01.01) under No. WO 01/05854

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

250

09/787395  
PCT/JP00/04819

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

06.09.00  
JP00/4819

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月18日

REC'D 27 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第295835号

EUJ.

出 願 人

Applicant (s):

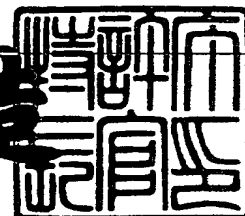
株式会社トクヤマ

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083251

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKP9910182

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/73

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 百田 潤二

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 川崎 剛美

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 大谷 俊明

【特許出願人】

    【識別番号】 000003182

    【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

    【代表者】 三浦 勇一

    【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ  
知的財産部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 平成11年特許願第205165号

    【出願日】 平成11年 7月19日

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003584

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物

【特許請求の範囲】

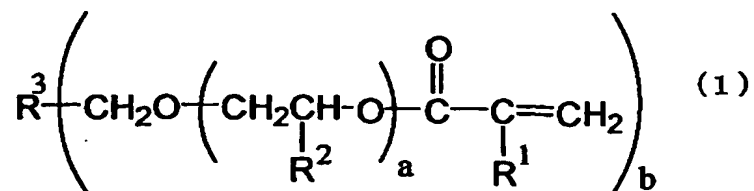
【請求項 1】 単独重合したときに得られる重合体の L スケールロックウエル硬度が 40 以下である重合性単量体、単独重合したときに得られる重合体の L スケールロックウエル硬度が 60 以上である 2 官能又は多官能重合性単量体、及びフォトクロミック化合物を含んでなることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 2】 フォトクロミックス化合物の分子量が 540 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】 単独重合したときに得られる重合体の L スケールロックウエル硬度が 40 以下である重合性単量体が (I) エチレン性単官能不飽和単量体、(II) 末端のヒドロキシ基の一方がメタクリロイル基又はアクリロイル基で置換され、他の一方がメタクリロイル基、アクリロイル基、アルキル基、アリール基、エポキシ基、ハロアルキル基、又はオレイル基で置換されたポリアルキレングリコールあるいはポリアルキレンチオグリコール重合性単量体若しくは他の一方が無置換のポリアルキレングリコールあるいはポリアルキレンチオグリコール重合性単量体、(III) 長鎖アルキル (メタ) アクリレート、(IV) 不飽和結合を有する炭化水素鎖 (メタ) アクリレート、(V) エポキシ化合物、及び (VI) チオエポキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の重合性単量体であり、単独重合したときに得られる重合体の L スケールロックウエル硬度が 60 以上である重合性単量体が (VII) 多官能重合性単量体及び／又は (VIII) 2 官能重合性単量体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフォトクロミック硬化性組成物。

【請求項 4】 (II) ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレンチオグリコール重合性単量体の数平均分子量が 200 ~ 2500 であり、(III) 長鎖アルキル (メタ) アクリレートの長鎖アルキル基の炭素数 8 ~ 25 であり、または (IV) 不飽和結合を有する炭化水素鎖 (メタ) アクリレートの炭化水素鎖の炭素数が 6 ~ 25 であり、(VII) 多官能重合性単量体下記一般式 (1)

【化1】

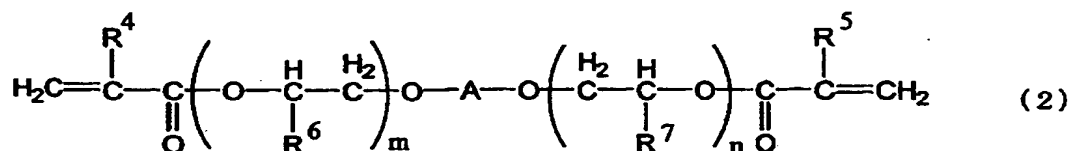


(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であり、 $R^3$ は3～6価の有機残基であり、 $a$ は0～20の整数であり、 $b$ は3～6の整数である。)

で示される多官能重合性単量体であり、

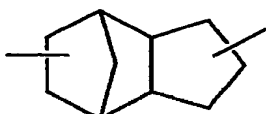
(VII) 2官能重合性単量体が下記一般式(2)

【化2】



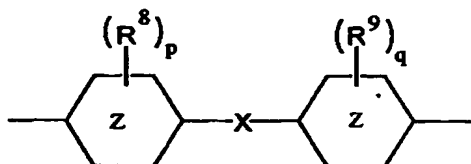
(式中、 $R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であり、 $A$ は直鎖状或いは分岐状のアルキレン基、置換もしくは非置換のフェニレン基、下記式

【化3】



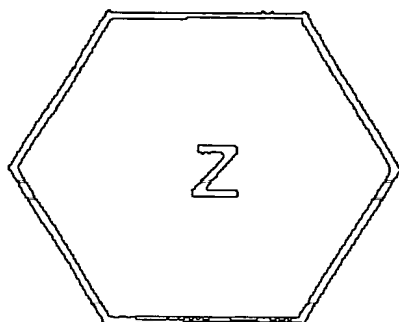
で示される基、又は下記式

【化4】



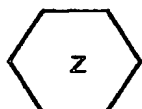
(式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、塩素原子、又は臭素原子であり、 $p$ および $q$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、下記式

【化5】



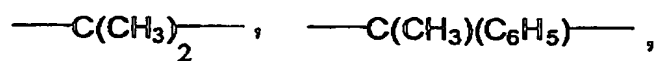
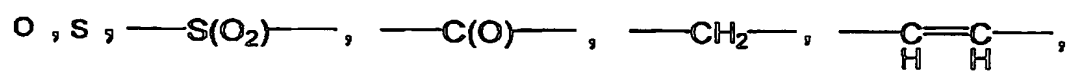
で示される環は、ベンゼン環又はシクロヘキサン環であり、下記式

【化6】



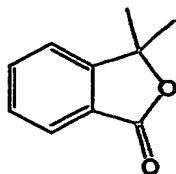
で示される環がベンゼン環であるときには、Xは、下記

【化7】



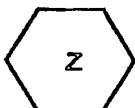
に示される何れかの基、又は下記式

【化8】



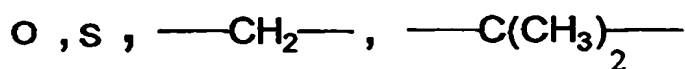
で示される基であり、下記式

【化9】



で示される環がシクロヘキサン環であるときには、Xは、下記

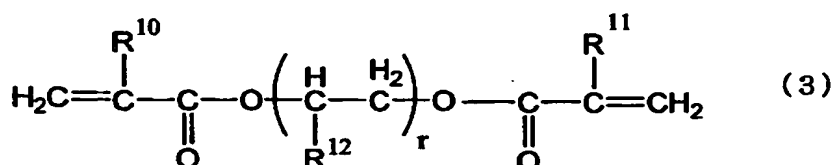
【化 1 0】



に示される何れかの基であり、mおよびnはそれぞれ整数であり、m+nの平均は1～10である。）

で示される2官能重合性単量体、又は下記式(3)

【化 1 1】



(式中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 $R^{12}$ は水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であり、rは1～10の整数である。)

で示される2官能重合性単量体である請求項3に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4の何れかに記載の硬化性組成物を硬化させてなるフォトリソミック性硬化体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れたフォトリソミック特性と基材特性を有する新規なフォトリソミック硬化体、および該硬化体を与える硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

フォトリソミズムとは、ここ数年来注目されてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻る可逆作用のことである。このような性質を有する化合物はフォトリソミック化合物と呼ばれ、従来から色々な化合物が合成されてきたが、その構造には特別な共通性は認められない。



## 【 0 0 0 3 】

本発明者らは、一連のフォトクロミック化合物について研究を続け、新規なフォトクロミック化合物、例えばフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物およびクロメン化合物の合成に成功し、これら化合物が優れたフォトクロミック特性を有することを見だし、すでに提案している。

## 【 0 0 0 4 】

本発明者等のこれまでの検討等により、これらフォトクロミック化合物の発色濃度や退色速度といったフォトクロミック特性は、溶液中に比べて高分子中ではかなり遅くなるという知見が得られている。特にフォトクロミック分子のサイズが大きい化合物において、この現象は顕著である。このような現象が発現するのは溶液中に比べて高分子などのマトリックス中ではフォトクロミック化合物分子が自由に運動できる自由空間が圧倒的に小さいためと考えられる。

## 【 0 0 0 5 】

上記のような問題を解決するためには、マトリックスとなる高分子のガラス転移温度を下げて基材を柔らかくするか、或いはマトリックス中の自由空間を広げることが考えられる。

## 【 0 0 0 6 】

しかし、単純に低いガラス転移温度の基材を使用した場合には、硬度が損なわれてしまい、レンズなどの硬度が要求される用途に使用する場合には問題となる。また、マトリックスとして自由空間の大きい高分子を用いた場合には、一般にこのような高分子の硬度の温度依存性は大きく、室温付近では比較的高い硬度を示すものでも高温下での硬度は急激に低下してしまう（以下、耐熱性が低いともいう。）という問題があり、さらに耐衝撃性も低下する。

## 【 0 0 0 7 】

例えば、米国特許第 5 3 9 5 5 6 6 号明細書には、エポキシ基を有する重合性単量体とフォトクロミック化合物との組み合わせにより、フォトクロミック特性の耐久性が向上することが説明されているが、該明細書の実施例中記載のラジカル重合性単量体の組み合わせでは、硬度等や耐衝撃性等の基材物性には優れるものの、フォトクロミック分子の分子サイズが大きい場合には、発色濃度や退色速

度がかなり遅くなるといった問題がある。

【0008】

また、米国特許台 5739243 号明細書には、長鎖のアルキレングリコールジメタクリレートと 3 個以上のラジカル重合性基を有する多官能メタクリレートとを組み合わせた系について説明されているが、該組み合わせでは、発色濃度や退色速度は向上するものの、基材の硬度の低下、耐熱性の低下が起こり、光学歪みが多く存在するなどといった問題がある。

【0009】

また、米国特許第 5811503 号明細書には、長鎖のアルキレングリコールジメタクリレートとジメタクリレートとを組み合わせた系が開示されているが、該組み合わせには、発色速度や退色速度は向上するものの、基材の硬度の低下、耐熱性の低下や光学歪みが多く存在するなどといった欠点がある。

【0010】

また、PCT 国際特許出願 97/03373 号明細書には、ビスフェノール A を骨格とするジメタクリレートと単官能スチレンおよび長鎖アルキル単官能メタアクリレートとの組み合わせが開示されているが、該組み合わせにおいても、基材の硬度の低下、耐熱性の低下と光学歪みが多く存在するなどといった欠点がある。

【0011】

以上のように、フォトクロミック特性及び基材特性のすべてを満足した例はこれまでにない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、発色濃度が高く、退色速度が速いといった優れたフォトクロミック特性を示し、しかも基材については硬度や耐熱性が高いといった優れた基材特性を有するフォトクロミック性硬化体を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記目的を達成するために提案されたもので、特定硬度の重合性単

量体（モノマー）を組み合わせ、フォトクロミック化合物と混合し、得られた硬化性組成物を硬化させて得た硬化体は、発色濃度が高く、退色速度が速いといった優れたフォトクロミック特性を示し、しかも硬度、耐熱性の点で優れた基材特性を示すという知見に基づいて完成されたものである。

【0014】

即ち、本発明は、単独重合したときに得られる重合体のＬスケールロックウェル硬度が４０以下である重合性単量体、単独重合したときに得られる重合体のＬスケールロックウェル硬度が６０以上である２官能又は多官能重合性単量体、及びフォトクロミック化合物を含んでなることを特徴とする硬化性組成物である。

【0015】

また、他の発明は、上記硬化性組成物を硬化させてなるフォトクロミック性硬化体である。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の硬化性組成物で使用する、単独重合したときに得られる重合体のＬスケールロックウェル硬度が４０以下である重合性単量体（以下、単に「低硬度モノマー」ともいう）は、単独重合して得られるホモポリマーのＬスケールロックウェル硬度が４０以下となる重合性単量体であれば特に限定されず公知の重合性単量体が何ら制限なく使用できる。なお、ここでＬスケールロックウェル硬度とは、ＪＩＳ－Ｂ 7726に従って測定される硬度を意味し、各モノマーの単独重合体について該測定を行うことにより上記硬度の条件を満足するかどうかを簡単に判断することができる。具体的には、後述する実施例に示すように、モノマーを重合させて厚さ２mmの硬化体を得、これを２５℃の室内で１日保持した後にロックウェル硬度計を用いて、Ｌスケールロックウェル硬度を測定することにより容易に確認することが出来る。

【0017】

低硬度モノマーとして好適に使用できるモノマーとしては、例えば、下記（I）～（VI）に示す重合性単量体、及びこれらから任意に選ばれる２種以上の重合性単量体の組み合わせからなる混合物を挙げることができる。

【 0 0 1 8 】

(I) エチレン性単官能不飽和単量体（以下、単に「低硬度モノマー 1」ともいう。）

(II) 末端のヒドロキシ基の一方がメタクリロイル基又はアクリロイル基で置換され、他の一方がメタクリロイル基、アクリロイル基、アルキル基、アリール基、エポキシ基、ハロアルキル基、又はオレイル基で置換されたポリアルキレングリコールあるいはポリアルキレンチオグリコール重合性単量体若しくは他の一方が無置換のポリアルキレングリコールあるいはポリアルキレンチオグリコール重合性単量体（以下、単に「低硬度モノマー 2」ともいう。）

(III) 長鎖アルキル（メタ）アクリレート（以下、単に「低硬度モノマー 3」ともいう。）

(IV) 不飽和結合を有する炭化水素鎖（メタ）アクリレート（以下、単に「低硬度モノマー 4」ともいう。）

(V) エポキシ化合物（以下、単に「低硬度モノマー 5」ともいう。）

(VI) チオエポキシ化合物（以下、単に「低硬度モノマー 6」ともいう。）

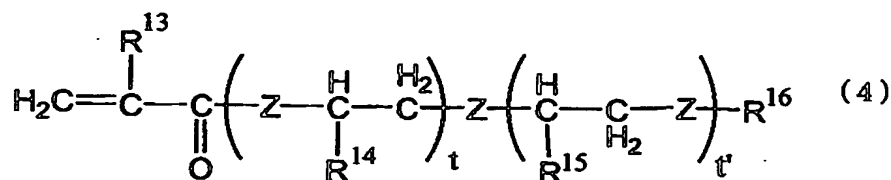
前記低硬度モノマー 1 として、好適に使用できるものを例示すれば、酢酸ビニル、カブロン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、アジピン酸ビニル等を挙げることができる。

【 0 0 1 9 】

前記低硬度モノマー 2 とは、ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレンチオグリコールの末端に存在する水酸基の一方がメタクリロイル基又はアクリロイル基で置換され（すなわち、メタクリル酸又はアクリル酸と脱水縮合して停止した構造を意味する）、もう一方の末端水酸基がメタクリロイル基、アクリロイル基、アルキル基、アリール基、エポキシ基、ハロアルキル基、又はオレイル基で置換されたあるいは無置換のモノマーであり、具体的には下記一般式（4）

【 0 0 2 0 】

【化 1 2】



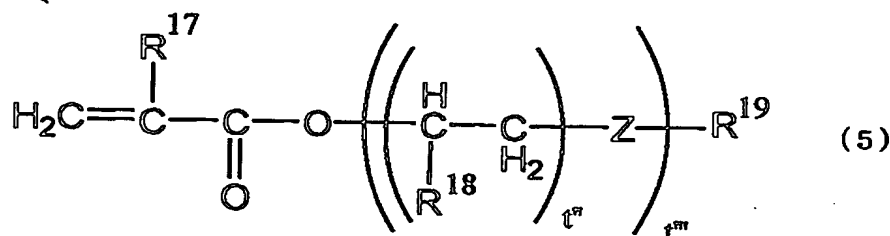
【0021】

(式中、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 及び $\text{R}^{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であり、 $\text{R}^{16}$ は、水素原子、炭素数1～25のアルキル基、アリール基、末端にエポキシ基を有するアルキル基、ハロアルキル基、オレイル基、メタクリロイル基、又はアクリロイル基であり、Zは酸素原子又は硫黄原子であり、 $t$ は4～70の整数であり、 $t'$ は0～70の整数である。)

または下記一般式(5)

【0022】

【化 1 3】



【0023】

(式中、 $\text{R}^{17}$ 及び $\text{R}^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であり、 $\text{R}^{19}$ は、水素原子、炭素数1～25のアルキル基、アリール基、末端にエポキシ基を有するアルキル基、ハロアルキル基、オレイル基、メタクリロイル基、又はアクリロイル基であり、Zは酸素原子又は硫黄原子であり、 $t''$ は2～8の整数であり、 $t'''$ は4～40整数である。)

で示される構造を有する単量体である。なお、上記一般式で示されるモノマーは通常分子量の異なる分子の混合物の形で得られる。このため、前記式(4)、(5)中アルキレンオキサイドユニットの数を表す $t$ 、 $t''$ 及び $t'''$ は混合物全体の平均のユニット数で表し、この様な表し方をした場合、 $t$ は通常4～70で

ある。また前記式(4)中アルキレンオキサイドユニットの数を表す $t'$ は、0～70である。 $t'$ が0のときはアルキレンオキサイドユニットは単独種を表し、 $t'$ が0以外の時は、異種のアルキレンオキサイドユニットがブロック単位で繰り返すアルキレンオキサイドユニットを表す。さらに前記式(5)中アルキレンユニットの数を表す $t''$ は2～8であり、 $t'''$ は4～40整数である。

## 【0024】

低硬度モノマー2としては、上記式で示されるモノマーの中でもその平均分子量(以下、単に平均分子量ともいう。)が200～2500であるものが好ましい。なお、平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定により求めることができる。

## 【0025】

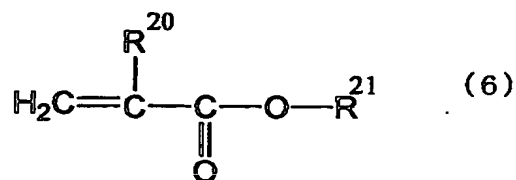
このような、低硬度モノマー2を具体的に例示すれば、平均分子量526のポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量360のポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量475のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量1000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量375のポリプロピレングリコールメタアクリレート、平均分子量430のポリプロピレンメタアクリレート、平均分子量622のポリプロピレンメタアクリレート、平均分子量620のメチルエーテルポリプロピレングリコールメタアクリレート、平均分子量566のポリテトラメチレングリコールメタアクリレート、平均分子量2034のオクチルフェニルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量610のノニルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量875のポリエチレングリコールジメタアクリレート、平均分子量650のポリテトラメチレングリコールジメタアクリレート、平均分子量1400のポリテトラメチレングリコールジメタアクリレート、平均分子量560のポリプロピレングリコールジメタアクリレート、平均分子量640のメチルエーテルポリエチレンチオグリコールメタアクリレート、平均分子量498のパーフルオロヘプチルエチレングリコールメタアクリレート等を挙げることができる。

## 【0026】

前記低硬度モノマー 3 としては、長鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートであれば特に限定されず、例えば、下記式（6）

【0027】

【化 14】



【0028】

（但し、式中の  $\text{R}^{20}$  は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^{21}$  は炭素数 8～40 のアルキル基である。）

で示される長鎖アルキル（メタ）アクリレートが使用できる。これら長鎖アルキル（メタ）アクリレートの中でも原料入手の容易さの観点から、上記式において  $\text{R}^{21}$  が炭素数 8～25 のアルキル基であるものが好適である。このような長鎖アルキル（メタ）アクリレートを具体的に例示すると、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタアクリレート等を挙げるができる。

【0029】

前記低硬度モノマー 4 としては、炭化水素鎖中に不飽和結合を有する炭化水素鎖（メタ）アクリレートであれば特に限定されず、例えば、オレイルメタクリレート、ネロールメタクリレート、ゲラニオールメタクリレート、リナロールメタクリレート、ファルネソールメタクリレート等の炭化水素鎖の炭素数が 6～25 の（メタ）アクリレートをあげることができる。

【0030】

前記低硬度モノマー 5 であるエポキシ化合物としては、(i) 1 価、2 価、或いは 3 価アルコール等のアルコール性水酸基含有化合物、またはフェノール、ヒドロキノン等のフェノール性水酸基含有化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物、若しくは(ii)安息香酸、テレフタル酸等のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応生成物等を挙げるができる。このような化合物を具体的に例示すると、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジ

ルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールオリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルビスフェノールAまたは水添ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物等を挙げる事ができる。

## 【 0 0 3 1 】

前記低硬度モノマー6であるチオエポキシ化合物としては、(i) 1 価、2 価、3 価チオール等のチオール性水酸基含有化合物、またはチオフェノール、チオハイドロキノン等のチオフェノール性水酸基含有化合物とチオエピクロルヒドリンとの反応生成物、若しくは(ii)あるいはチオ安息香酸、チオテレフタル酸等のチオカルボン酸とチオエピクロルヒドリンとの反応生成物等を挙げる事ができる。このような化合物を具体的に例示すると、チオエチレングリコールチオグリシジルエーテル、チオプロピレングリコールチオグリシジルエーテル、チオグリセロールポリチオグリシジルエーテル、チオジグリセロールポリチオグリシジルエーテル、チオソルビトールチオグリシジルエーテル、チオポリエチレングリコールチオジグリシジルエーテル、チオポリプロピレングリコールチオジグリシジルエーテル、チオビスフェノールAまたはチオ水添ビスフェノールAのチオプロピレンオキシド付加物等を挙げる事ができる。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の硬化性組成物で使用する、単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である重合性単量体（以下、単に「高硬度モノマー」ともいう）としては、単独重合して得られるホモポリマーのLスケールロックウエル硬度が60以上となる分子内に重合性基を2個若しくは3個以上有する重合性単量体であれば特に限定されず公知の重合性単量体が何ら制限なく使用できる。好適に使用できる高硬度モノマーとしては、例えば下記の(VII) または(VIII) に示す重合性単量体、及びこれらの混合物を挙げる事ができる。なお、Lスケールロックウエル硬度の確認方法については前記した低硬度モノマーと同様である。

## 【 0 0 3 3 】



(VII) 多官能重合性単量体（以下、単に「高硬度モノマー 1」ともいう。

)

(VIII) 2 官能重合性単量体（以下、単に「高硬度モノマー 2」ともいう。

)

前記高硬度モノマー 1 の多官能重合性単量体としては、前記の単独重合体についての硬度条件を満足し且つその分子中に重合性基を 3 個以上有する重合性単量体であれば、公知のものが何ら制限なく使用することができるが、工業的な入手のしやすさから分子中に重合性基を 3～6 個有するものが好ましい。

【0034】

ここで、重合性基とは重合性を示す基であれば特に限定されないが、ラジカル重合性を示す基が好ましく、ラジカル重合性基としてはメタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基、アリル基等を挙げることができる。中でもメタクリロイル基、アクリロイル基が特に好適である。

【0035】

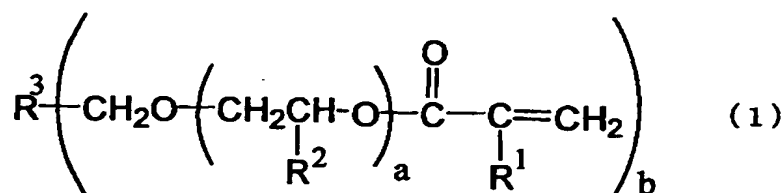
好適に使用できる高硬度モノマー 1 としては、トリメタクリレート誘導体、トリアクリレート誘導体、テトラメタクリレート誘導体、テトラアクリレート誘導体、トリイソシアネート誘導体、テトライソシアネート誘導体、トリオール誘導体、トリチオール誘導体、テトラチオール誘導体、トリエポキシ誘導体、トリウレタンメタアクリレート誘導体、テトラウレタンメタアクリレート誘導体、ヘキサウレタンメタアクリレート誘導体、トリビニル誘導体、テトラビニル誘導体、トリアリル誘導体等を挙げることができ、中でもメタクリロイル基又はアクリロイル基を有するものとしてトリメタクリレート誘導体、トリアクリレート誘導体、テトラメタクリレート誘導体、テトラアクリレート誘導体、トリウレタンメタアクリレート誘導体、テトラウレタンメタアクリレート誘導体、ヘキサウレタンメタアクリレート誘導体等が好ましい。

【0036】

さらにこれらの中でも、原料入手のしやすさおよび硬化体硬度の調整のしやすさの観点から、下記一般式 (1)

【0037】

【化 15】



【0038】

{式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～2のアルキル基（すなわち、メチル基又はエチル基）であり、 $R^3$ は3～6価の有機残基であり、 $a$ は0～20の整数であり、 $b$ は3～6の整数である。}

で示される多官能重合性単量体を使用するのが特に好ましい。

【0039】

上記式中の $R^3$ は3～6価の有機残基であり、具体的には、ポリオールから誘導される基、又は3～6価の炭化水素基或いはウレタン結合を含む有機基が挙げられる。

【0040】

好適に使用できる前記一般式(1)で示される多官能重合性単量体を具体的に例示すると、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリウレタンオリゴマーテトラアクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート等を挙げることができる。これら多官能重合性単量体は2種以上混合して使用してもよい。

【0041】

前記高硬度モノマー2である2官能重合性単量体としては、前記の単独重合体

についての硬度条件を満足し且つその分子中に重合性基を2個有する重合性単量体であれば、公知のものが何ら制限なく使用することができる。なお、重合性基については前記高硬度モノマー1における重合性基と同様である。

【0042】

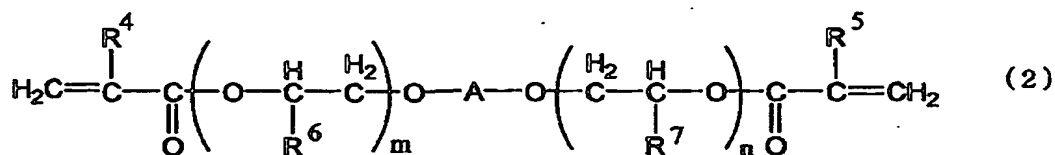
好適に使用できる2官能重合性単量体としては、ジメタクリレート誘導体、ジアクリレート誘導体、ジビニル誘導体、ジアリル誘導体、ジシアノ誘導体、ジオール誘導体、ジチオール誘導体、ウレタンジメタクリレート誘導体、ウレタンジアクリレート誘導体、ジエポキシ誘導体等を挙げることができ、中でもメタクリロイル基又はアクリロイル基を有するものとしてジメタクリレート誘導体、ジアクリレート誘導体、ウレタンジメタクリレート誘導体、ウレタンジアクリレート誘導体等が好ましい。

【0043】

さらにこれらの中でも原料入手及び硬度調節の容易さの観点から下記一般式(2)または下記一般式(3)で示される2官能重合性単量体が特に好適である。

【0044】

【化16】

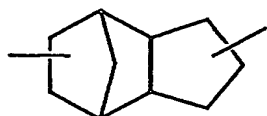


【0045】

(式中、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~2のアルキル基であり、Aは直鎖状或いは分岐状のアルキレン基、置換もしくは非置換のフェニレン基、下記式

【0046】

【化17】

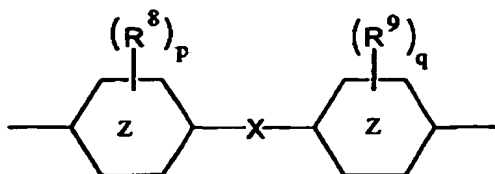


【0047】

で示される基、又は下記式

【0048】

【化18】

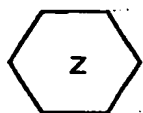


【0049】

(式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、塩素原子、又は臭素原子であり、 $p$ および $q$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、下記式

【0050】

【化19】

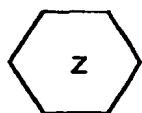


【0051】

で示される環は、ベンゼン環又はシクロヘキサン環であり、下記式

【0052】

【化20】

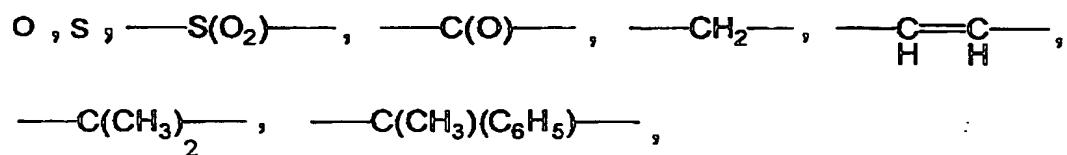


【0053】

で示される環がベンゼン環であるときには、 $X$ は、下記

【0054】

【化 2 1】

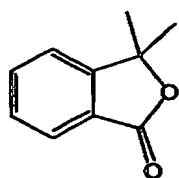


【0 0 5 5】

に示される何れかの基、又は下記式

【0 0 5 6】

【化 2 2】



【0 0 5 7】

で示される基であり、下記式

【0 0 5 8】

【化 2 3】

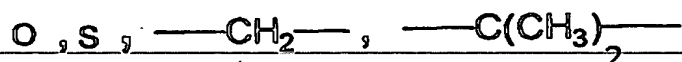


【0 0 5 9】

で示される環がシクロヘキサン環であるときには、Xは、下記

【0 0 6 0】

【化 2 4】



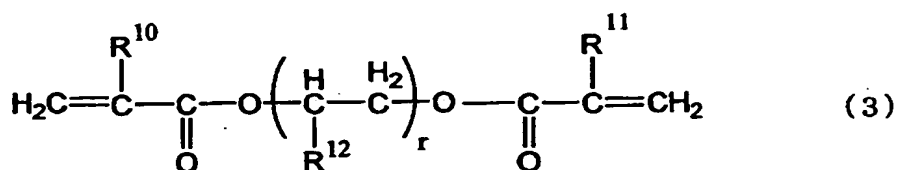
【0 0 6 1】

に示される何れかの基であり、mおよびnはそれぞれ整数であり、m+nの平均は1～10である。)

で示される 2 官能重合性単量体

【0062】

【化 2 5】



【0063】

(式中、 $\text{R}^{10}$  及び  $\text{R}^{11}$  は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^{12}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 2 のアルキル基であり、 $r$  は 1 ~ 10 の整数である。)

で示される 2 官能重合性単量体

なお、前記一般式 (2) で示される 2 官能重合性単量体は、通常、 $m$  及び  $n$  が異なる分子の混合物の形で得られるため、前記式において  $m$  及び  $n$  は、 $m+n$  の平均値で記載した。

【0064】

上記 2 官能重合性単量体を具体的に例示すれば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、ノナプロピレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノール A ジメタクリレート、2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン、1, 4-ブチレングリコールチレンジメタクリレート、1, 9-ノニレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジメタクリレート、ビズ (2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル) スルフィド等を挙げるができる。これら 2 官能重合性単量体は 2 種以上混合して使用してもよい。

【0065】

本発明の硬化性組成物における前記低硬度モノマー及び高硬度モノマーの含有量は特に限定されないが、その硬化体が良好なフォトクロミッス特性および基材特性を発現するために、両モノマーの合計重量を基準として、低硬度モノマーが 1 ～ 5 0 重量%、特に 2 ～ 3 0 重量%、高硬度モノマーが 5 0 ～ 9 9 重量%、特に 7 0 ～ 9 8 重量%であるのが好適である。

【 0 0 6 6 】

さらに、硬化体の成形性の容易さの観点から、高硬度モノマーについては高硬度モノマー 1 と高硬度モノマー 2 を併用するのが好ましく、その時の両者の割合は、高硬度モノマー全体の重量を基準として高硬度モノマー 1 が 2 ～ 5 0 重量%、特に 5 ～ 4 0 重量%、高硬度モノマー 2 が 5 0 ～ 9 8 重量%であるのが好適である。

また、本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲内で、低硬度モノマー及び高硬度モノマーに加えて他の重合性単量体を必要に応じて添加することができる。

これら他の重合性単量体（以下、任意モノマーともいう。）を具体的に例示すると、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシこはく酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、アリルジグリコールカーボネート等の多価アリル化合物； 1， 2 - ビス（メタクリロイルチオ）エタン、ビス（2 - アクリロイルチオエチル）エーテル、 1， 4 - ビス（メタクリロイルチオメチル）ベンゼン等の多価チオアクリル酸及び多価チオメタクリル酸エステル化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 $\beta$  - メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノール A - モノグリシジルエーテル - メタクリレート、4 - グリシジルオキシメタクリレート、3 - （グリシジル - 2 - オキシエトキシ） - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3 - （グリシジルオキシ - 1 - イソプロピルオキシ） - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - グリシジルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ） - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート等のアクリル酸エステル化合物及びメタクリル酸エステル化合物、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸

ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、ブロモスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物；などの重合性単官能単量体が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

上記任意モノマーは単独または複数種類を混合して添加することができ、その添加量は、低硬度モノマーと高硬度モノマーの合計量 1 0 0 重量部に対して通常 4 0 重量部以下、好ましくは 3 0 重量部以下である。

【 0 0 6 8 】

本発明の硬化性組成物で使用されるフォトクロミック化合物は、公知のフォトクロミック化合物を何ら制限なく使用することができる。例えば、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等のフォトクロミック化合物がよく知られており、本発明においては、これらのフォトクロミック化合物を使用することができるが、特にその分子量が 5 4 0 以上のフォトクロミック化合物を用いた場合に、良好なフォトクロミック特性が発現でき好適である。

【 0 0 6 9 】

上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物およびクロメン化合物としては、例えば特開平 2 - 2 8 1 5 4 号公報、特開昭 6 2 - 2 8 8 8 3 0 公報、P C T 国際特許出願 9 4 / 2 2 8 5 0 号明細書、P C T 国際特許出願 9 6 / 1 4 5 9 6 号明細書など記載されている化合物が好適に使用できる。

【 0 0 7 0 】

また、優れたフォトクロミック性を有する化合物として本発明者等が新たに見出し、特許出願中の化合物（特願平 9 - 2 0 7 8 7 1 号、特願平 1 1 - 2 3 1 1 0 号、特願平 1 1 - 2 7 9 5 9 号、特願平 1 1 - 2 7 9 6 1 号、特願平 1 1 - 2 7 9 6 0 号、特願平 1 1 - 1 4 0 8 3 6 号、特願平 1 1 - 1 4 4 0 7 2 号、特願平 1 1 - 1 5 0 6 9 0 号、特願平 1 1 - 1 4 4 0 7 4 号、特願平 1 1 - 1 5 6 2



70号、特願平11-154272号、特願平11-188146号、特願平11-188902号等)も好適に使用することができる。

【0071】

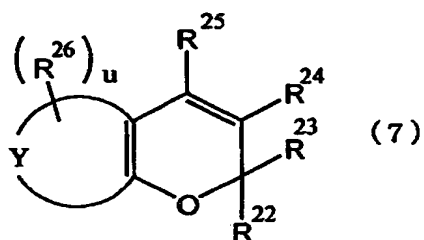
これらフォトクロミック化合物の中でも、クロメン化合物は、フォトクロミック特性の耐久性が他のフォトクロミック化合物に比べ高く、さらに本発明によるフォトクロミック特性の発色濃度および退色速度の向上が他のフォトクロミック化合物に比べて特に大きいため特に好適に使用することができる。さらにこれらクロメン化合物中でもその分子量が540以上の化合物は、本発明によるフォトクロミック特性の発色濃度および退色速度の向上が他のクロメン化合物に比べて著しいため特に好適に使用することができる。

【0072】

本発明において好適に使用できるクロメン化合物としては、下記一般式(7)で示される化合物が挙げられる。

【0073】

【化26】

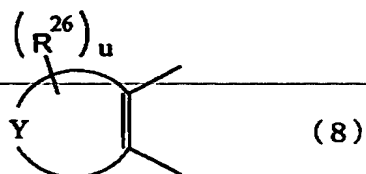


【0074】

{式中、下記式(8)}

【0075】

【化27】



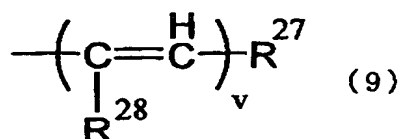
【0076】

で示される基は、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは非置換の不飽和複素環基であり、

$R^{24}$ 、 $R^{25}$  および  $R^{26}$  は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換のアルキニル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とピラン環もしくは前記式 (7) で示される基の環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、 $u$  は 0～6 の整数であり、 $R^{22}$ 、および  $R^{23}$  は、それぞれ独立に、下記式 (9)

【0077】

【化28】

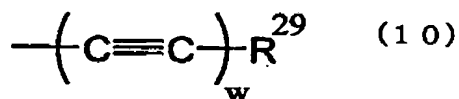


【0078】

(式中、 $R^{27}$  は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $R^{28}$  は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、 $v$  は 1～3 の整数である。) で示される基、下記式 (10)

【0079】

【化29】



【0080】

(式中、 $R^{29}$  は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $w$  は 1～3 の整数である。) で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、又はアルキル基であるか、又は  $R^{22}$  と  $R^{23}$  とが一緒になって、脂肪族炭化水素環もしくは芳香族炭化水素環を構成していてもよい。)

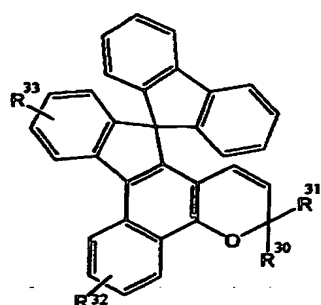
なお、上記式(9)、上記式(10)または上述の $R^{22}$ 、および $R^{23}$ にて説明した置換アリール基または置換ヘテロアリール基における置換基は $R^{24} \sim R^{26}$ と同義の置換基が適用される。

【0081】

さらに好適なクロメン化合物は、次の一般式(11)～(16)で示される化合物である。

【0082】

【化30】



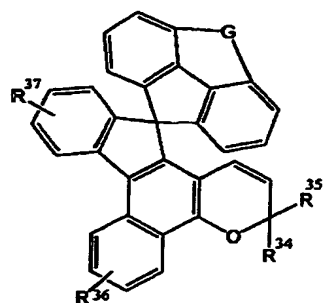
(11)

【0083】

{但し、式中の $R^{30}$ 、 $R^{31}$ はそれぞれ前記式(7)で述べた $R^{22}$ および $R^{23}$ と同義であり、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ は前記式(7)で述べた $R^{24}$ 、 $R^{25}$ および $R^{26}$ と同義である。}

【0084】

【化31】



(12)

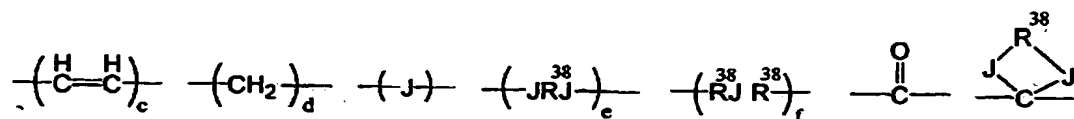
【0085】

{但し、式中の $R^{34}$ 、 $R^{35}$ は前記式(7)で述べた $R^{22}$ および $R^{23}$ と同義であり、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ は前記式(7)で述べた $R^{24}$ 、 $R^{25}$ および $R^{26}$ と同義であり、 $G$ は

、下記式

【0086】

【化32】

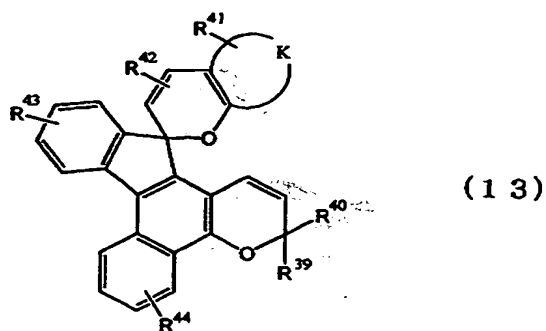


【0087】

(式中Jは、酸素原子または硫黄原子であり、R<sup>38</sup>は、炭素数1～6のアルキレン基であり、c、d、eおよびfは、いずれも1～4の整数である。)で示されるいずれかの基である。)

【0088】

【化33】

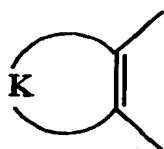


【0089】

{但し、式中のR<sup>39</sup>、R<sup>40</sup>は前記式(7)で述べたR<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>と同義であり、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>およびR<sup>44</sup>は前記式(7)で述べたR<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>と同義であり、式

【0090】

【化34】

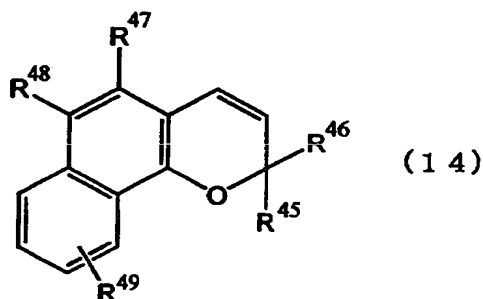


【0091】

は、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは非置換の不飽和複素環基である。}

【 0 0 9 2 】

【化 3 5】

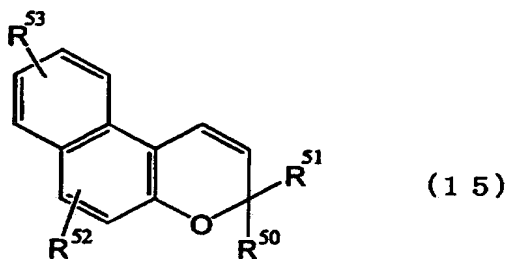


【 0 0 9 3 】

{但し、式中の $R^{45}$ 、 $R^{46}$ は前記式(7)で述べた $R^{22}$ および $R^{23}$ と同義であり、 $R^{47}$ 、 $R^{48}$ および $R^{49}$ は前記式(7)で述べた $R^{24}$ 、 $R^{25}$ および $R^{26}$ と同義である。}

【 0 0 9 4 】

【化 3 6】

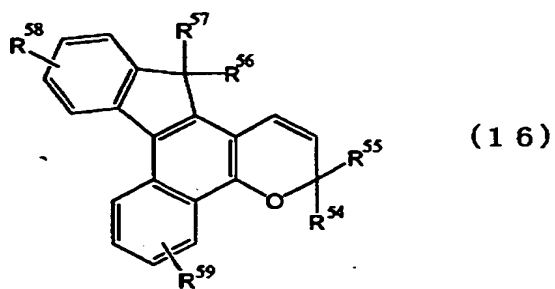


【 0 0 9 5 】

{但し、式中の $R^{50}$ 、 $R^{51}$ は前記式(7)で述べた $R^{22}$ および $R^{23}$ と同義であり、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ および $R^{54}$ は前記式(7)で述べた $R^{24}$ 、 $R^{25}$ および $R^{26}$ と同義である。}

【 0 0 9 6 】

【化 37】



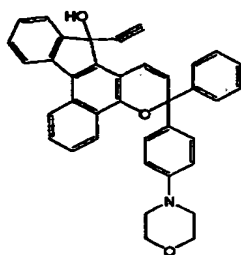
【0097】

{但し、式中の $R^{54}$ 、 $R^{55}$ は前記式(7)で述べた $R^{22}$ および $R^{23}$ と同義であり、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ および $R^{59}$ は、前記式(7)で述べた $R^{24} \sim R^{26}$ と同義である。}

さらに好ましい本発明のクロメン化合物を具体的に例示すると下記構造のクロメン化合物を挙げることができる。

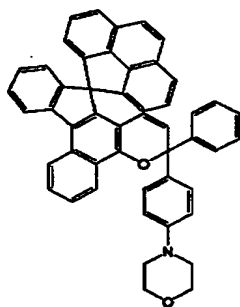
【0098】

【化 38】



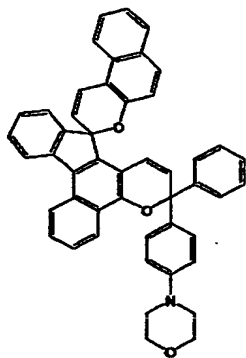
【0099】

【化 39】



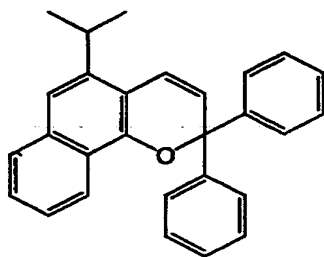
【0100】

【化 4 0】



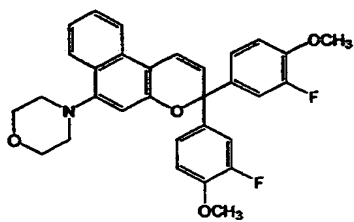
【0 1 0 1】

【化 4 1】



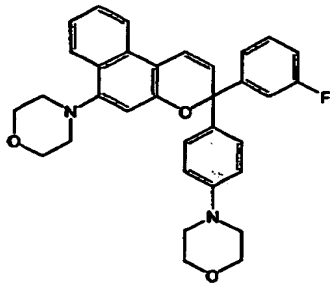
【0 1 0 2】

【化 4 2】



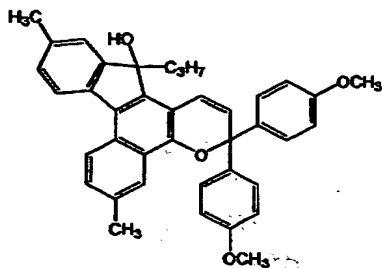
【0 1 0 3】

【化 4 3】



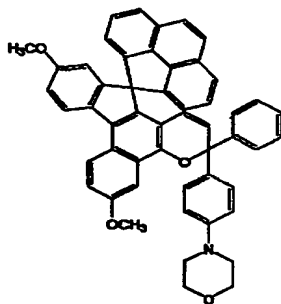
【0104】

【化 4 4】



【0105】

【化 4 5】



本発明の硬化性組成物において、フォトリソミック化合物の添加量は特に限定されないが、一般的には、必要に応じて配合される任意モノマーを含めた全重合性単量体 100 重量部に対して、0.001～5 重量部、好ましくは 0.005～1 重量部、さらに好ましくは 0.01～0.5 重量部の範囲である。フォトリソミック化合物の添加量が 0.001 重量部以下では発色濃度が低くなることが



あり、5重量部以上では重合性単量体に十分に溶解しないため不均一となり、発色濃度のむらが生じることがある。

【0106】

本発明の硬化性組成物には、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や成形性の向上のために、さらに界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等の添加剤を添加しても良い。添加するこれら添加剤としては、公知の化合物が何ら制限なく使用される。

【0107】

例えば、界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の何れも使用できるが、重合性単量体への溶解性からノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。好適に使用できるノニオン正解面活性剤を具体的に挙げると、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール・フィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン・脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、単一鎖ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を挙げることができる。界面活性剤の使用に当たっては、2種以上を混合して使用しても良い。界面活性剤の添加量は、全重合性単量体100重量部に対し、0.1～20重量部の範囲が好ましい。

【0108】

また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェーノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフ

エノン系化合物等を好適に使用できる。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤は、2種以上を混合して使用しても良い。さらにこれらの非重合性化合物の使用に当たっては、界面活性剤と酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤を併用して使用しても良い。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤の添加量は、全重合性単量体100重量部に対し、0.001～1重量部の範囲が好ましい。

#### 【0109】

本発明の硬化性組成物の調製方法は特に限定されず、所定量の各成分を秤取り混合することにより行うことができる。なお、各成分の添加順序は特に限定されず全ての成分を同時に添加しても良いし、モノマー成分のみを予め混合し、後で、例えば後述の如く重合させる直前にフォトクロミック化合物や他の添加剤を添加混合しても良い。なお、後述するように重合に際しては、必要に応じて重合開始剤をさらに添加することもある。

#### 【0110】

本発明の硬化性組成物を硬化させて本発明のフォトクロミック性硬化体を得る方法は特に限定的でなく、用いるモノマーの種類に応じた公知の重合方法を採用することができる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の使用、または紫外線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等の照射あるいは両者の併用によって行うことができる。

#### 【0111】

重合方法も特に限定されないが、フォトクロミックレンズ等の光学材料としての用途を考える場合には、注型重合を行うのが好適である。以下、代表的な注型重合方法について更に詳しく説明する。

#### 【0112】

該方法では、エラストマーガasketまたはスペーサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を添加した本発明の硬化性組成物を注入し、空気炉中で加熱して重合硬化させた後、取り出すことによって行われる。

#### 【0113】

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものが使用できるが、

代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルオキシカーボネート等のパークーボネート類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カーボニトリル）等のアゾ化合物等が挙げられる。

## 【0114】

該ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、前記本発明の硬化性組成物の種類や組成によって異なり、一概に限定できないが、一般には、全重合性単量体 100 重量部に対して 0.01～10 重量部の範囲で用いるのが好適である。

## 【0115】

重合条件のうち、特に温度は得られる樹脂の性状に影響を与える。この温度条件は、開始剤の種類と量や単量体の種類に影響を受けるので、一概には限定できないが、一般的に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度を上げていき、重合終了時に高温下に硬化させるいわゆるテーパー型の 2 段重合を行うのが好適である。

## 【0116】

重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適であるが、一般に 2～40 時間で重合が完了するように条件を選ぶのが好ましい。

## 【0117】

また紫外線を用いた公知の光重合によっても同様に注型重合が実施できる。この際には、光重合開始剤としてベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾ

インブチルエーテル、ベンゾフェノール、アエトフェノン4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルチオオキサントン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、全単量体100重量部に対して0.001~5重量部の範囲で用いるのが一般的である。

#### 【0118】

上記のような方法で得られた本発明の硬化体は、その用途に応じて以下のような処理を施すこともできる。即ち、分散染料などの染料を用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート剤や、有機高分子体を主成分とするハードコート剤によるハードコーティング処理や、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも可能である。

#### 【0119】

##### 【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0120】

以下の例で使用した化合物は下記の通りである。

#### 【0121】

##### (1) 低硬度モノマー

なお、単独重合したときに得られる硬化体のLスケールでのロックウエル硬度を、以下、単に「ホモ-HL」と略すこともある。(測定方法は、後述のフォトクロ特性④に記載)。

9PG : ノナプロピレングリコールジメタクリレート (ホモ-HL<20)

MAPEG (526) : 平均分子量526のポリエチレングリコールメタアクリレート (ホモ-HL<20)

DMAPEG (875) : 平均分子量 875 のポリエチレングリコールジメタクリレート (ホモ-HL<20)

MAPPG (430) : 平均分子量 430 のプロピレングリコールメタクリレート (ホモ-HL<20)。

C18MA : ステアリルメタクリレート (ホモ-HL<30)

MAMePEG (468) : 平均分子量 468 のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ-HL<20)

MAMePEG (1100) : 平均分子量 1100 のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ-HL<20)

MATHF (650) : 平均分子量 650 のポリヘキサメチレングリコールジメタクリレート (ホモ-HL<20)

NerolMA : ネロールメタクリレート (ホモ-HL<20)

OleylMA : オレイルメタクリレート (ホモ-HL<20)

MAPhPEG (2034) : 平均分子量 2034 のオクチルフェニルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ-HL<20)

SAL9E : 平均分子量 608 のイソノニルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート (ホモ-HL<20)

CFMA : パーフオロヘプチルエチレングリコールメタクリレート (ホモ-HL<30)

高硬度モノマー

高硬度モノマー 1

TMPT : トリメチロールプロパントリメタクリレート (ホモ-HL=122)

ATM4E : エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート (ホモ-HL=100)

TMM360 : ペンタエリスリトールトリメタクリレート/ペンタエリスリトールテトラメタクリレート=60/40 (ホモ-HL=122)

U4HA : ウレタンオリゴマーテトラメタアクリレート (ホモ-HL=110)

4G : テトラエチレングリコールジメタクリレート (ホモ-HL=90)

- 3G : トリエチレングリコールジメタクリレート (ホモ-HL=110)  
 9G : ノナエチレングリコールジメタクリレート (ホモ-HL<30)  
 BPE : 2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン (ホモ-HL=110)  
 4PG : テトラプロピレングリコールジメタクリレート (ホモ-HL=70)

(3) 任意モノマー

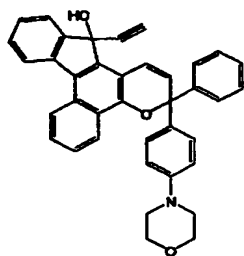
- GMA : グリシジルメタアクリレート (ホモ-HL=80)  
 $\alpha$ MS :  $\alpha$ メチルスチレン (ホモ-HL<40)  
 MSD :  $\alpha$ メチルスチレン (単独重合せず)  
 HEMA : ヒドロキシエチルメタクリレート (ホモ-HL=80)

(4) フォトクロミック化合物

クロメン 1

【0122】

【化46】



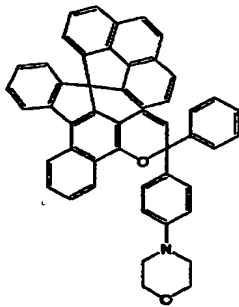
【0123】

(分子量 547)

クロメン 2

【0124】

【化 4 7】



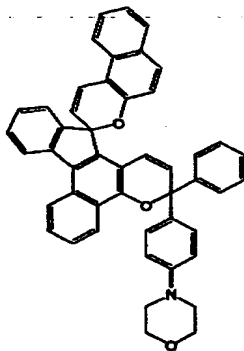
【 0 1 2 5】

(分子量 6 8 1)

クロメン 3

【 0 1 2 6】

【化 4 8】



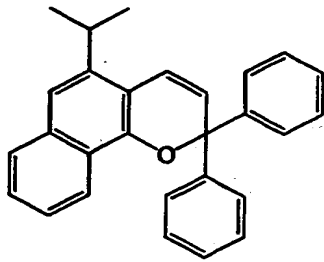
【 0 1 2 7】

(分子量 6 7 3)

クロメン 4

【 0 1 2 8】

【化 4 9】



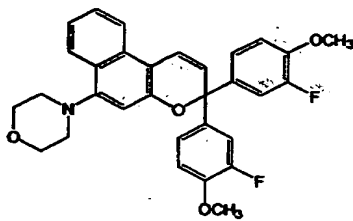
【0 1 2 9】

(分子量 3 7 6)

クロメン 5

【0 1 3 0】

【化 5 0】



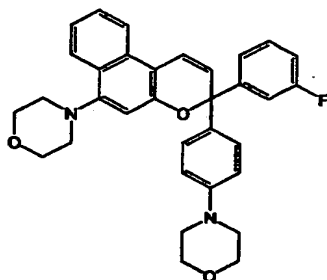
【0 1 3 1】

(分子量 5 1 5)

クロメン 6

【0 1 3 2】

【化 5 1】



【0 1 3 3】

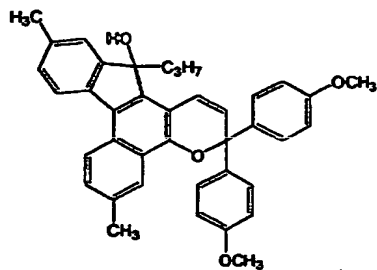


(分子量 5 2 2)

クロメン 7

【0 1 3 4】

【化 5 2】



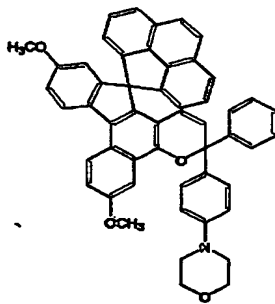
【0 1 3 5】

(分子量 5 6 8)

クロメン 8

【0 1 3 6】

【化 5 3】



【0 1 3 7】

(分子量 7 4 1)

(5) 界面活性剤

Tween 20 : ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノラウレート。

【0 1 3 8】

(6) 重合開始剤

パーブチルND : t-ブチルパーオキシネオデカネート (商品名 : パーブチルND、日本油脂 (株) 社製)。

【0139】

実施例 1

TMP T 20 重量部、テトラエチレングリコールジメタクリレート 55 重量部、グリシジルメタクリレート 7 重量部、 $\alpha$ MS 5 重量部、MSD 1 重量部、MAPEG 526 を 12 重量部からなる重合性単量体 100 部に、クロメン 1 を 0.03 部、重合開始剤としてパーブチルND を 1 部添加し十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入し、注型重合を行った。重合は空気炉を用い、30℃～90℃まで 18 時間かけ徐々に温度を上げていき、90℃で 2 時間保持した。重合終了後、重合体を鋳型のガラス型から取り外した。

【0140】

得られた重合体（厚み 2 mm）を試料とし、これに、浜松ホトニクス製のキセノンランプ L-2480（30.0 W）SHL-100 をエアロマスフィルター（コーニング社製）を介して 20℃ $\pm$ 1℃、重合体表面でのビーム強度 365 nm = 2.4 mW/cm<sup>2</sup>、245 nm = 24  $\mu$ W/cm<sup>2</sup> で 120 秒間照射して発色させ、前記試料のフォトクロミック特性を測定した。各フォトクロミック特性は以下の方法で評価し、表 1 に示した。

【0141】

① 最大吸収波長（ $\lambda_{max}$ ）：（株）大塚電子工業製の分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディテクター MCPD1000）により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

【0142】

② 発色濃度 { $\epsilon(120) - \epsilon(0)$ }：前記最大吸収波長における、120 秒間光照射した後の吸光度 { $\epsilon(120)$ } と上記  $\epsilon(0)$  との差。この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

【0143】

③ 退色速度 [ $t_{1/2}(\text{min.})$ ]：120 秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記最大は長における吸光度が { $\epsilon(120) - \epsilon(0)$ } の 1/2 まで低下するのに要する時間。この時間が短いほどフォトクロミック性が優

れているといえる。

【0 1 4 4】

さらに、以下の項目で基材の特性を評価した。

【0 1 4 5】

④ Lスケールロックウエル硬度（HL）： 上記硬化体を 2 5℃の室内で 1 日保持した後、明石ロックウエル硬度計（形式：AR-10）を用いて、硬化体の Lスケールロックウエル硬度を測定した。

【0 1 4 6】

⑤ 耐衝撃性：厚さ 2 mm、直径 6 5 mmの試験板に 1 2 7 c mの高さから鋼球を自然落下させ、該試料板が破損したときの鋼球の重さで評価した。評価基準は、このときの鋼球の重さが 2 0 g以下の場合を「1」とし、2 0～4 0 gの場合を「2」、4 0～6 0 gの場合を「3」、6 0～8 0 gの場合を「4」、8 0 g以上の場合を「5」とした。

【0 1 4 7】

⑥ 耐熱性：成形した硬化体をフレームにはめ込み、1 2 0℃に加熱した後、粹ずれのないものを○で、粹ずれあるものをXで評価した。

【0 1 4 8】

実施例 2～4 2

表 1～表 3 に示したような重合性単量体組成、クロメン化合物、その他添加剤を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてフォトクロミック硬化体を得、その特性を評価した。その結果をまとめて表 1～表 3 に示す。

【0 1 4 9】

【表 1】

実施例No	低硬度モノマー (重量部)	高硬度モノマー (重量部)	任意モノマー (重量部)	その他添加剤 (部)	クロマン化合物 (部)	$\lambda_{max}$ (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	H/L硬度	耐熱性	耐衝撃性
1	MAPEG(528) 5	TMPT/4G 5/17	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロマン1 0.03	586	0.8	2	88	○	4
2	MAPEG(528) 10	TMPT/4G 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロマン1 0.03	586	1.1	1	96	○	4
3	MAPEG(528) 20	TMPT/4G 40/27	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロマン1 0.03	586	1.3	0.8	100	○	3
4	MAPEG(528) 10	TMPT/U4HA/4G 20/10/47	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロマン1 0.03	586	0.9	1	94	○	5
5	MAPPQ(430) 5	TMPT/4PG 10/85	—	—	クロマン1 0.03	584	0.9	1.5	88	○	3
6	MAPPQ(430) 10	TMPT/4PG 25/85	—	—	クロマン1 0.03	584	1.2	0.8	93	○	3
7	MAPPQ(430) 20	TMPT/4PG 40/40	—	—	クロマン1 0.03	584	1.4	0.5	100	○	3
8	MAPPQ(430) 10	TMPT/U4HA/4PG 20/13/57	—	—	クロマン1 0.03	584	1	0.9	95	○	4
9	G18MA 10	TMPT/BPE/3G 20/35/20	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 9/5/1	—	クロマン2 0.03	580	0.72	0.6	94	○	4
10	MAPPQ(430) 15	TMPT/BPE/4PG 20/20/30	GMA 15	—	クロマン2 0.03	580	0.8	0.5	96	○	4
11	MAPEG(528)/MAPPQ(430) 5/5	TMPT/U4HA/BPE/4PG 20/10/45	GMA/MSD 14/1	—	クロマン2 0.03	580	0.82	0.5	95	○	5
12	DMAPEG(875) 20	TMPT/4G/3G 20/45/12	GMA 15	—	クロマン2 0.03	580	0.9	1.1	95	○	4
13	MAPEG(528) 12	ATM4E/4G 48/40	—	—	クロマン3 0.03	580	1	1.5	90	○	3
14	MAPPQ(430) 10	TMPT/4PG 20/55	$\alpha$ MS 15	—	クロマン3 0.05	580	1	1.8	83	○	4
15	MAPPQ(430) 15	TMPT/BPE/4PG 20/35/28	MSD 2	—	クロマン4 0.05	478	1.5	2.5	96	○	4
16	MAPEG(528) 10	TMPT/4G 20/57	GMA 15	—	クロマン5 0.05	442	1.2	1.1	96	○	3
17	9PG 30	TMPT/4G/3G 30/20/5	GMA 15	—	クロマン5 0.05	442	1.1	1.3	100	○	3
18	MAPEG(528) 15	TMPT/ATM4E/4PG 20/35/30	—	—	クロマン6 0.03	478	1.2	1	88	○	3
19	DMAPEG(875) 20	TMPT/4G/3G 20/45/12	GMA 13	—	クロマン7 0.03	576	0.8	2.5	92	○	3
20	DMAPEG(875) 20	TMPT/4G/3G 20/45/12	GMA 13	Tween20 0.5	クロマン7 0.03	576	0.9	2	91	○	3
21	MAMaPEG(468) 10	TMPT/4G/3G 20/48/15	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロマン8 0.03	610	0.73	0.9	98	○	4

特平 1 1 - 2 9 5 8 3 5

【 0 1 5 0 】

【表 2】

実施例No	低硬度モノマー (重量部)	高硬度モノマー (重量部)	任意モノマー (重量部)	その他添加剤 (部)	クロム化合物 (部)	$\lambda_{max}$ (nm)	黄変速度 (分)	着色速度 (分)	耐熱性	耐衝撃性
22	MAMePEG(488) 10	TMPT/4Q/3PQ 20/15/45	GMA/MSD 10/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	806	0.88	0.85	○	4
23	MAMePEG(488) 10	TMPT/4Q/3PQ 15/5/58	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 10/2/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	808	0.91	0.88	○	3
24	MAMePEG(488) 10	TMPT/BPE/3Q 20/48/5	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 9/8/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	814	0.68	1	○	4
25	MAMePEG(488) 10	TMPT/BPE/8Q 20/48/5	GMA/HEMA/ $\alpha$ MS/MSD 4/5/8/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	814	0.72	0.9	○	4
26	MATHF(850) 10	TMPT/4Q 10/67	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	884	0.7	0.95	○	4
27	NecilMA 5	TMPT/4Q 20/59	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	884	0.7	0.85	○	4
28	OleylMA 5	TMPT/4Q 20/59	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	884	0.7	1.1	○	3
29	PhMAPEG(2034) 3	TMPT/4Q 20/59	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	884	0.68	0.67	○	4
30	SALBE 10	TMPT/4Q 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	884	0.8	1	○	4
31	MAMePEG(1100) 10	TMMA380/4Q 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	584	0.75	0.82	○	3
32	CFMA 10	TMMA380/4Q 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	584	0.7	0.85	○	3
33	MAMePEG(488) 15	TMMA380/BPE 20/48	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 9/8/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	592	0.8	0.8	○	3
34	PhMAPEG(2034) 5	TMPT/BPE/4Q 20/48/10	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 9/8/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	584	0.7	0.62	○	4
35	MAMePEG(488) 10	TMPT/4Q/3PQ 20/15/30	GMA/MSD 10/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	584	0.8	1	○	4
36	MAPEG(528) 10	TMPT/4Q 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	580	0.7	0.7	○	4
37	MAPEG(528) 10	TMPT/4Q 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	580	1	1.3	○	4
38	MAPEG(528) 10	TMPT/4Q 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	478	1.2	3.8	○	4
39	MAPEG(528) 10	TMPT/4Q 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	442	1.1	1.5	○	4
40	MAPEG(528) 10	TMPT/4Q 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロム $\gamma$ 0.03	478	0.85	1.4	○	4

特平 1 1 - 2 9 5 8 3 5

【 0 1 5 1 】

【表 3】

実施例No	低硬度モノマー (重量部)	高硬度モノマー (重量部)	任意モノマー (重量部)	その他添加剤 (部)	クロム化合物 (部)	$\lambda$ max (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	H/L 硬度	耐熱性	耐衝撃性
41	MAPEG(528) 10	TMPT/4G 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロムシアン 0.03	574	0.8	1.2	98	○	4
42	MAPEG(528) 10	TMPT/4G 20/57	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 7/5/1	—	クロムシアン 0.03	586	0.75	0.9	98	○	4



【 0 1 5 2 】

比較例 1 ～ 1 0

さらに、比較のために、表 4 に示したような重合性単量体組成、クロメン化合物を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてフォトクロミック硬化体を得、その特性を評価した。結果を表 4 示した。

【 0 1 5 3 】

【表 4】

比較例No	低硬度モノマー (重量部)	高硬度モノマー (重量部)	任意モノマー (重量部)	その他添加剤 (部)	クロメン化合物	$\lambda_{max}$ (nm)	発色濃度	退色速度 (分)	HL硬度	耐熱性	耐衝撃性
1	—	4G 85	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 9/5/1	—	クロメン1 0.03	584	0.5	4.8	95	○	5
2	—	TMPT 85	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 9/5/1	—	クロメン1 0.03	582	0.9	1.5	120	×	1
3	MAPEG(528) 85	—	GMA 15	—	クロメン1 0.03	584	1.1	1	<10	×	5
4	—	4G 85	GMA/ $\alpha$ MS/MSD 9/5/1	—	クロメン2 0.05	584	0.3	2	95	○	5
5	—	4G 85	GMA 15	—	クロメン3 0.05	584	0.4	4	95	○	5
6	—	4G 85	GMA 15	—	クロメン4 0.05	478	1	6	95	○	5
7	—	4G 85	GMA 15	—	クロメン5 0.03	442	1	3	95	○	5
8	—	4G 85	GMA 15	—	クロメン6 0.03	478	1	3	95	○	5
9	—	4G 85	GMA 15	—	クロメン7 0.03	574	0.3	5.5	95	○	5
10	—	4G 85	GMA 15	—	クロメン8 0.03	610	0.4	6	95	○	5

## 【 0 1 5 4 】

以上説明してきたように、H L 4 0 以下の重合性単量体からなる基材では、優れたフォトクロミック特性を示すものの、基材の耐熱性が低く実用的ではない。さらにH L 6 0 以上の重合性単量体からなる基材では、実用的な基材特性を示すものの、フォトクロミック特性が不十分である。このようにフォトクロ特性および基材特性の両物性を満足するためには、H L 4 0 以下の重合性単量体とH L 6 0 以上の重合性単量体を組み合わせることにより達成される。本発明のフォトクロミック硬化体である実施例 1 ～ 4 2 は、比較例 1 ～ 1 0 に比べて、フォトクロミック特性の発色濃度、退色速度および基材特性の硬度、耐衝撃性、耐熱性の点でそのバランスが優れている。

## 【 0 1 5 5 】

## 【発明の効果】

本発明のフォトクロミック硬化体は、発色濃度が高く、退色速度が速いといったフォトクロミック特性優れ、しかも基材の硬度、耐熱性、耐衝撃性といった基材特性も優れるフォトクロミック硬化体を得ることができる。

従って本発明のフォトクロミック組成物から得られる硬化体は、例えばフォトクロミックレンズ材料等の光学材料として極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発色濃度が高く、退色速度が速く、良好なフォトクロミック特性を示し、さらにその硬化体の硬度、耐熱性、耐衝撃性といった基材特性が優れるフォトクロミック硬化体を提供する。

【解決手段】 Lスケールでロックウエル硬度が40以下の重合性単量体、Lスケールでロックウエル硬度が60以上の2官能以上の重合性単量体、及びフォトクロミック化合物を含有する硬化性組成物を重合硬化させる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第295835号
受付番号	59901018587
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成11年10月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年10月18日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003182]

1. 変更年月日	1994年 4月 6日
[変更理由]	名称変更
住 所	山口県徳山市御影町1番1号
氏 名	株式会社トクヤマ